

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-197182

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl.

C22C 33/04
B22D 21/00
B22F 1/00
B22F 9/04
C22C 1/02
C22C 33/02
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 06-158193

(22)Date of filing : 17.06.1994

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD.

(72)Inventor : SAKAMOTO HIROAKI
MATSUMOTO FUMIO
MIYAZAWA KENICHI
MIZOGUCHI TOSHIKI

(54) PRODUCTION OF RARE EARTH ELEMENT-IRON-BORON ALLOY THIN PLATE, ALLOY POWDER AND PERMANENT MAGNET MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a producing method of a rare earth elements-iron-boron or Co subst. rare earth elements-iron-Co-boron alloy thin plate, alloy powder therefrom and permanent magnet material used as a starting material of a magnetic material high in magnetic characteristics, especially a permanent magnet.

CONSTITUTION: In the producing method of the rare earth elements-iron-boron or Co subst. rare earth elements-iron-Co-boron alloy thin plate, alloy powder therefrom and permanent magnet material, a molten metal consisting essentially of R, Fe and B or R, Fe, Co and B is quench-casted to the thin plate having 0.05-3mm thickness and having a uniform structure of a columnar crystal of an R₂Fe₁₄B type crystal constituting its main phase by the molten metal quenching method, then the thin plate is ground, and a powder metallurgical processing is applied to produce the objective alloy thin plate, alloy powder and permanent magnet material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2745042

[Date of registration]

13.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-197182

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 33/04		D		
B 2 2 D 21/00		Z		
B 2 2 F 1/00		Y		
9/04		E		

H 0 1 F 1 / 0 4 H
審査請求 有 発明の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-158193
(62) 分割の表示 特願昭62-151453の分割
(22) 出願日 昭和62年(1987)6月19日

(71) 出願人 000183417
住友特殊金属株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(72) 発明者 坂本 広明
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社第1技術研究所内
(72) 発明者 松本 文夫
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社第1技術研究所内
(72) 発明者 宮沢 憲一
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社第1技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道
最終頁に続く

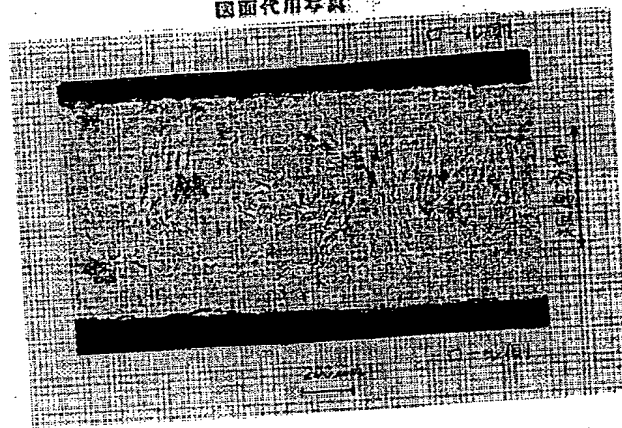
(54) 【発明の名称】 希土類-鉄-ボロン系合金薄板、合金粉末及び永久磁石材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、磁気特性の高い磁性材料、特に永久磁石の原料となるR-Fe-B系又はCo置換R-Fe-Co-B系合金薄板、合金粉末及び永久磁石材料の製造方法を提供する。

【構成】 R、Fe及びB又はR、Fe、Co及びBを主成分とする溶湯を溶湯急冷法で板厚を0.05~3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷 casting し、さらに粉碎し、さらに粉末冶金法を用いる希土類-鉄-ボロン系又はCo置換希土類-鉄-ボロン系合金薄板、合金粉末及び永久磁石材料の製造方法。

図面代用写真



写真

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、

溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造することを特徴とする希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項2】前記板厚が0.5～2.5mmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項3】前記急冷製造の冷却速度を10²～10⁴℃/sのオーダーにすることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項4】Fe_{100-a-b}R_aB_b（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa：10～20at%、b：4～10at%）なる合金の溶湯であることを特徴とする特許請求の範囲第1～3項の一に記載の希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項5】R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造し、引続き、該薄板を粉砕しR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得ることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系合金粉末の製造方法。

【請求項6】R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造し、引続き、該薄板を粉砕しR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得た後、粉末冶金法でR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする永久磁石材料を製造することを特徴とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石材料の製造方法。

【請求項7】R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造することを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項8】(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b（ただし、0<X≤20at%であり、RはNdまたはPrの少な

2

くとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa：10～20at%、b：4～10at%）なる合金の溶湯であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載のCo置換希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法。

【請求項9】R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造し、引続き、該薄板を粉砕しCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得ることを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系合金粉末の製造方法。

【請求項10】R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷製造し、引続き、該薄板を粉砕しCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得た後、粉末冶金法でCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする永久磁石材料を製造することを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系永久磁石材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、R（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素）、Fe、B、又はR、Fe、Co、Bを主成分とする磁性材料において、特に薄板（铸片）の組織を改善し、高い磁気特性が得られるR-Fe-B系及びCo置換R-Fe-Co-B系の合金薄板、合金粉末及び永久磁石材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】永久磁石材料は一般の家電製品から大型コンピューターの周辺端末機まで幅広い分野で使われる極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年、電気・電子機器の小型化、軽量化、高効率化に伴い永久磁石はますます高性能化が要求されるようになった。

【0003】最近、R-Fe-B系合金（R-Fe-Co-B系合金）が新しい高性能永久磁石として注目されている。その成分はFe_{100-a-b}R_aB_b、又は(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b（ただし、0<X≤20at%であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa：10～20at%、b：4～10at%）[特公昭61-34242号公報、IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1584 (1984)]が知られている。

【0004】さらに、希土類-鉄-ボロン系永久磁石合

3

金としては、上記R-Fe-B系、及びFeをCo置換したR-Fe-Co-B系を基本系とする合金に、残留磁化、保磁力若しくは最大エネルギー積の向上、残留磁化若しくは保磁力の温度特性の向上、又は耐食性の向上等を目的として種々の添加元素を加えたり、あるいは希土類R、鉄、及びBを夫々、他の希土類元素、遷移金属、半金属(C、Si等)で置換することが公知であり、また工業上不可避に混入する不純物を上記基本系(磁気異方性正方晶化合物)を主相とする範囲で許容することが公知である。

【0005】例えば、特開昭59-46008号公報には、R-Fe-B系永久磁石合金が記載されており、特にNd、Prの一種以上を主体とする(少なくとも50%以上)ことが好ましく、加えてRとして軽希土類、重希土類及びミッシュメタル、ジジムが使用でき、Feの一部をCo、Niで置換することによりキュリー点の上昇ができ、BをC、N、Si、Pで置換でき、R-Fe-Bの基本系にAl、Ti、V、Cr、Zn、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Sn、Bi、Sbの一種以上を添加することにより高保磁力化が可能なが記載されている。

【0006】特開昭60-32306号公報には、R-Fe-B系において、RがR₁(Nd、Prを主体、80%以上)とR₂(Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb)からなり、即ちRをDy等の重希土類で置換した保磁力の改善された(R₁、R₂)-Fe-B系永久磁石合金が記載されている。

【0007】特開昭59-64733号公報には、残留磁化の温度特性が優れたR-Fe-Co-B系永久磁石合金が記載されており、加えてRとして軽希土類、重希土類及びミッシュメタル、ジジムが使用でき、Feの一部をNiで置換することにより耐食性の向上ができ、BをC、N、Si、P等で置換でき、R-Fe-Co-Bの基本系にAl、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Ni、Zn、Ge、Hf、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Sn、Bi、Sbの一種以上を添加することにより高保磁力化が可能なが記載されている。

【0008】特開昭60-34005号公報には、R-Fe-Co-B系において、RがR₁(Nd、Pr)とR₂(Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Yb)からなり、即ちRをDy等の重希土類で置換した保磁力の改善された(R₁、R₂)-Fe-Co-B系永久磁石合金が記載されている。

【0009】特開昭59-89401号公報には、R-Fe-B系にM元素を単独又は複合添加した保磁力増大の効果を示すR-Fe-B-M系永久磁石合金が記載されている。M元素としてはTi、Ni、Bi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Al、Sb、Ge、Sn、Zr、Hfが記載されている。

【0010】特開昭59-132104号公報には、R-Fe-Co-B系にM元素を単独又は複合添加した保磁力増大

4

の効果を示すR-Fe-Co-B-M系永久磁石合金が記載されている。M元素としてはTi、Ni、Bi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Al、Sb、Ge、Sn、Zr、Hfが記載されている。R-Fe-Co-B系にM元素(金属元素、半金属元素等)を添加した永久磁石合金が記載されている。

【0011】希土類-鉄-ボロン系合金からなる永久磁石材料の製造方法として、大別して粉末冶金法とメルトスピン法(液体超急冷法)の二つが知られている。

10 【0012】粉末冶金法は溶湯を鑄型に鑄込んだインゴットを出発素材とし、そのインゴットをスタンプミル、ジョークラッシャーなどで粗粉碎し、さらにディスクミル、ボールミル、アトライターミル、ジェットミルなどを用いて平均粒径が3~5 μ mの粉末に微粉碎した後、磁場中プレスによって成形体を作成し、それを1000~1150℃の温度範囲で焼結する。その後、必要に応じ400~900℃の温度範囲で時効処理することにより保磁力を増大させる焼結永久磁石の製造方法である。

20 【0013】希土類-鉄-ボロン系永久磁石は、磁気特性、特に、残留磁束密度を向上させるために、以下RがNdの場合で述べるが、NdあるいはBの含有率を減少させる必要がある。ただし、少なくとも化学量論的にNd₂Fe₁₄Bを形成し、かつ、過剰のFeが存在しないだけのNdあるいはBが必要である。(なお、一般的には、このNdをRで代表させて同様な議論ができる。)

30 【0014】しかし、NdあるいはBを減少させていくと、Nd \leq 15at%あるいはB \leq 8at%の範囲においてインゴットの冷却過程で初晶として γ Feの析出が起こり、それが冷却後 α Feとしてインゴット中に偏析する。この残留 α Feは本系合金を磁石にした場合に磁気特性を低下させる相である。

【0015】そこでインゴットを1000~1150℃の範囲で均質化焼き鈍しすることによって、残留 α Feを減少させる方法が考えられる(特開昭61-143553号公報参照)。

40 【0016】しかし、この焼き鈍しによって主相(Nd₂Fe₁₄B)が粗大化し磁気特性を低下させる原因となる。現在、採用されている水冷銅鑄型(特公昭61-34242号公報)へ鑄込む程度の冷却速度では不十分であり残留 α Feは抑制されず結晶粒が粗大化し不均質なインゴットとなる。そのため粉碎効率が低かった。Nd $>$ 15at%あるいはB $>$ 8at%の範囲においては、残留 α Feはほとんど存在しないが、水冷銅鑄型へ鑄込む方法では結晶粒が粗大化し偏析が多く磁気特性を低下させる原因となる。

50 【0017】一方、溶湯を急冷し直接薄帯にする方法(特開昭61-15943号公報、特開昭61-15944号公報)が発明されているが、これらは薄帯の状態永久磁石として使用することが特徴であり、粉末冶金法を用いて製造する素材にはなり得ない。

【0018】また、特開昭60-89546号公報には、溶湯急冷法により5 μ m以下の微細な粒状結晶からなる複合組織より構成され、主相が正方晶化合物であるリボン状細片が記載されているが、このリボン状細片において結晶粒が5 μ m以下、特に3 μ m以下になると、単磁区結晶粒子にすることが技術上困難であり、粉末冶金法の場合配向性が劣化し磁気異方性を活かした高磁気特性が得られない。さらに、粉碎によって微細粒化しようとする酸化の危険が増大する。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の知見によれば、粉末冶金法を用いて製造する焼結磁石用インゴットを水冷銅鑄型を用いて製造する場合、結晶粒の粗大化、 α Feの残留・偏析、さらに粉碎効率が低いと言う問題があった。しかしながら、それ以外の方法では、高性能の特に磁気異方性焼結永久磁石を製造するための粉末冶金法用いる上で有用なR-Fe-B系ないしCo置換R-Fe-B系の合金片を得ることは困難であり、さらに改善が望まれていた。

【0020】本発明は、従来法の上記問題点を解決し、磁気特性の高い磁性材料、特に永久磁石の原料となるR-Fe-B系又はCo置換R-Fe-Co-B系合金からなる薄板、粉末、及び永久磁石材料の製造方法を提供しようとするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記問題点を解決するために本発明の手段は以下の通りである。

【0022】第1の視点においては、R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造することを特徴とする希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法である。

【0023】第2の視点においては、R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造し、引続き、該薄板を粉碎しR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得ることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系合金粉末の製造方法である。

【0024】第3の視点においては、R、Fe及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造し、引続き、該薄板を粉碎しR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得た後、粉末冶金法でR₂Fe₁₄B系化合物を主相とする永久磁石材料を製

造することを特徴とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石材料の製造方法である。

【0025】第4の視点においては、R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造することを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系合金薄板の製造方法である。

10 【0026】第5の視点においては、R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造し、引続き、該薄板を粉碎しCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得ることを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系合金粉末の製造方法である。

20 【0027】第6の視点においては、R、Fe、Co及びB（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分）を主成分とする合金の溶湯を、溶湯急冷法で板厚を0.05～3mmとし、主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の柱状晶の均質な組織を有する薄板に急冷鑄造し、引続き、該薄板を粉碎しCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする合金粉末を得た後、粉末冶金法でCo置換R₂Fe₁₄B系化合物を主相とする永久磁石材料を製造することを特徴とするCo置換希土類-鉄-ボロン系永久磁石材料の製造方法である。

30 【0028】

【好適な手段】上記第1～第6の視点において、好適な手段は、薄板の板厚が0.5～2.5mmとするものであり、あるいは急冷鑄造の冷却速度が10²～10⁴℃/sのオーダーとするものである。

【0029】さらに、上記第1～第3の視点において、好適な手段は、Fe_{100-a-b}R_aB_b（ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa:10～20at%、b:4～10at%）なる合金の溶湯である。

40 【0030】また、上記第4～第6の視点において、好適な手段は、(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b（ただし、0<X≤20at%であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa:10～20at%、b:4～10at%）なる合金の溶湯である。

【0031】

50 【作用】本発明の溶湯急冷法（薄板鑄造法）によるR-Fe-B系又はCo置換R-Fe-Co-B系磁気異方性正方晶化合物合金を主相とする微細な柱状結晶粒子から成る均質な微細柱状組織の薄板、それから得られる粉

7
末、永久磁石材料の製造方法を用いることによって、 α Feの偏析が実質的に生じていず、主相を成す $R_2Fe_{14}B$ 型結晶の柱状晶組織の均質化がなされている上記薄板、粉末、永久磁石材料が提供できるので、結晶粒径の微細化かつ均質化が可能であり、永久磁石の高性能化、特に、保磁力を顕著に増加させることが可能になり、さらに、 α Feの偏析を十分抑止できるので薄板（鋳片）の均質化焼き鈍しが不要となり、薄板（鋳片）から粉末への粉砕効率も向上し、特に微粉砕の際に酸化を抑制できるから工業的価値が高い。

【0032】また、さらに組成、製造条件等を定めれば、本発明の製造方法によって本系永久磁石の一層の高性能化の可能性が大である。

【0033】上記構成のもと、本発明で用いる合金の好ましい成分組成について述べるが、本発明の製造方法に用いられる溶湯の成分組成を必ずしも限定するものではない。

【0034】成分組成はFeをベースとし、Rは本発明の高性能磁石を得るために不可欠の希土類元素であり、通常一種をもって足りるが実用上は二種以上の混合物を用いることができる。

【0035】本発明の好ましい態様として、主としてNdまたはPrの少なくとも1種を用いるのは、その磁気特性が特に優れているからである。しかし、Rが10at%に満たないと充分な保磁力が得られず、一方、20at%を超えて添加すると残留磁束密度が低下し磁気特性が低下する。以上の理由からRを10~20at%の範囲が好ましい。Nd、Prの一種以上は全Rの50at%以上が好ましく、より好ましくは80at%以上であり、Rは実質的にNd、Prの1種以上のみであっても差し支えない。

【0036】Bは主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相（ $R_2Fe_{14}B$ 相）の生成を安定させるが4at%未満ではその生成が不安定で、10at%を超えると残留磁束密度が低下するので4~10at%の範囲が好ましい。

【0037】CoはR-Fe-B型合金、化合物のキューリー温度を上昇させ、耐温度特性を向上させるのでFeに対して20at%まで置換させてもよいが、それ以上置換すると他の磁気特性が低下するので好ましくない。

【0038】なお、本発明の製造方法に係る薄板、粉末及び永久磁石材料をなす合金においては、本発明の特徴とする組織を有する範囲で、公知の所定元素の置換、添加を行なうことができるし、また工業上不可避の不純物を含むことがある。

【0039】次に本発明のポイントである好ましくは上記成分を有する合金系の溶湯を急冷する方法について説明する。

【0040】溶湯急冷法（薄板製造法）としては、特開昭60-89546号公報等で公知のロール法（単ロール法及び双ロール法）、回転ディスク法等を用いることができる。

【0041】本発明において、急冷する方法としては、双ロール法を用いることが望ましく、実用的である。

【0042】冷却速度については、下記に述べるように本発明の所定の均質な結晶組織を得るために適宜制御され、ロール周速を調節することにより生成薄板の結晶組織、さらには結晶粒径の状態から実験的に最適化されるものであるが、 10^2 ℃/s~ 10^4 ℃/sのオーダが好ましく、おおよそ 10^3 ℃/s~ 10^4 ℃/s程度のオーダがさらに好ましい。

10 【0043】次に板厚の限定理由と短軸方向の結晶粒径とについて述べる。なお、短軸方向の結晶粒径とは、主相を成す $R_2Fe_{14}B$ 型結晶の急冷によって成長する柱状晶の成長方向に垂直な方向の粒径である。

【0044】板厚が0.05mmより薄くなると急冷効果が過大になり短軸方向の平均結晶粒径が3 μ mより小さくなる確率が高くなり磁気特性が低下するので板厚を0.05mm以上とした。逆に、板厚が3mmより厚くなると冷却速度が遅くなり柱状晶の組織が不均質な組織となり、 α Feが残留し磁気特性が低下するので板厚を3mm以下とした。なお、その場合短軸方向の平均結晶粒径が20 μ mを越える傾向がある。また、板厚が0.5~2.5mmで、短軸方向の平均結晶粒径が20 μ m以下、さらに好ましくは10~15 μ mであることで一層保磁力が上昇し好ましい。

30 【0045】さらに、短軸方向の平均結晶粒径については、3 μ mより小さくなると、薄板（鋳片）を単結晶まで粉砕する場合（磁場中プレスによる磁場配向度を高めるため薄板（鋳片）を結晶粒径以下の単結晶サイズまで粉砕する必要がある）、酸化が非常に大きくなるため磁気特性が低下する。逆に短軸方向の平均結晶粒径が20 μ mより大きくなると結晶の粒径分布が不均一となり、それらを粉砕した後の粒子の粒径分布も不均一となる傾向があり、磁気特性が低下のおそれがある。従って、短軸方向の平均結晶粒径は3~20 μ mの範囲が好ましいが、所定の均質な組織が得られる限り例えば40 μ m程度でもよい。

40 【0046】さらに、板厚を0.5~2.5mmとして冷却速度を制御し結晶粒径の微細化及び組織の均質化がされることにより、あるいは短軸方向の平均結晶粒径を10~15 μ mの一層均質な組織にすると、微粉砕後の粉末粒子の粒径分布が狭くなり磁気特性がさらに向上し好ましい。また、柱状晶組織の均質化及び結晶粒径の微細化により、例えばジェットミルを用いた場合で、水冷銅鋳型のインゴットから比べて粉末への粉砕効率が少なくとも2、3倍程度向上する。

50 【0047】本発明により製造した板厚0.05~3mmの薄板（鋳片）を粉砕し、磁場中プレス、焼結、熱処理を行なって製造した永久磁石の保磁力は、水冷銅鋳型に製造したインゴットを用いて同一方法で製造した永久磁石の保磁力に比べて顕著に増加する。これは本発明によって結晶粒径が微細化され、特に残留 α Feが抑制されて均

質な柱状晶組織が得られ、鑄片組織が均質化されたためであると考えられる。なお、焼結時に補助成分を含むことができ（例、焼結助材）、その他公知の物質を含むことができる。

【0048】また、さらに組成、製造条件等を定めれば、本発明は永久磁石にした場合一層の高性能化の可能性が大であり、希土類-鉄-ボロン系永久磁石の磁気性能の理論的最大値に迫る期待がある。

【0049】以下、実施例を示す。

【0050】

【実施例】

（実施例1）出発原料として、純度99.9wt%の電解鉄、99.9wt%のNd、および、99.9wt%のBをNd_{12.3}Fe_{79.7}B₈になるように所定量配合して高周波誘導加熱により溶解し、直径300mmの銅製ロール2本を併設した双ロール式薄板製造装置を用いて溶湯急冷法（薄板鑄造法）により板厚1.1mmの薄板鑄造材を得た。ただし、すべてAr雰囲気中で行った。

【0051】この鑄片を48メッシュ以下まで粗粉碎した。この段階で、粗粉碎粉に本系磁石の焼結性を高めるために、予め水冷銅鑄型に鑄込んで作成したNd-Fe-B三元共晶成分（Nd_{69.8}Fe_{23.5}B_{6.7}）の48メッシュ以下の粗粉碎粉を焼結助材として4.8wt%添加し充分混合した。

【0052】さらに、この混合粉をジェットミルによって微粉碎し平均粒径3.5μmの合金粉末を得た。この合金粉末を16kOeの磁場中で配向させ1.5ton/cm²の圧力で加圧し幅10mm×高さ10mm×長さ20mmの成形体を得た。この成形体を1080℃×1h、真空中で焼結し、続いて600℃×1hAr中で時効処理し永久磁石を得た。なお、粉碎時、水冷銅鑄型のインゴットからに比べて粉末への粉碎効率が2、3倍以上高かった。

【0053】本発明の実施例による双ロール鑄造鑄片（薄板）の組織写真を第1図に、および磁気特性値を第1表(a)にそれぞれ示した。第1図において鑄片組織中に残留αFeはほとんど認められず、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の急冷によって、本実施例（第1図参照）では基本的に板厚方向に成長している柱状晶の成長方向に垂直な方向である短軸方向の平均結晶粒径が9μm程度であり、短軸方向の結晶粒径の分布の幅は3~20数μmの狭い範囲にあり、即ち均質な組織となっている。保磁力(iHc)11.0kOe、残留磁束密度(Br)12.8kG、最大エネルギー積(BH)_{max}37.0MGoeの磁気特性値が得られた。なお、結晶粒径は、図中板厚方向に等間隔に（但し両側を除く）4本、板長さ方向に伸長する基準線を引き、各々の基準線と交差する結晶の交差点を基準として、その結晶幅の最短距離を測定することによって得た。

【0054】次に、比較のために同一成分の合金を水冷銅鑄型へ鑄造し、以下同一方法で永久磁石を得た。イン

ゴットの組織写真を第2図に、および磁気特性値を第1表(b)にそれぞれ示した。第2図において、水冷銅鑄型に接していない領域で残留αFeが多く認められ、柱状の結晶成長は認められるものの短軸方向の結晶粒径が50μmを超えた不均質な組織となっている。保磁力7.3kOe、残留磁束密度12.8kG、最大エネルギー積36.0MGoeの磁気特性値が得られた。

【0055】

【表1】

10

	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGoe)
(a) 双ロール材	11.0	12.8	37.0
(b) 比較材	7.3	12.8	36.0

【0056】双ロール鑄造材と比較材を比較すると双ロール鑄造材を用いた方が保磁力が顕著に増加した。

【0057】（実施例2）Nd_{15.5}Fe_{76.3}B_{8.2}の双ロール鑄造材を実施例1と同一の方法で製造した。この鑄造材を48メッシュ以下まで粗粉碎し、さらに、ジェットミルによって微粉碎し平均粒径3.5μmの合金粉末を得た。この合金粉末を16kOeの磁場中で配向させ、1.5ton/cm²の圧力で加圧し、幅10mm×高さ10mm×長さ20mmの成形体を得た。この成形体を1080℃×1h、真空中で焼結し、続いて600℃×1hAr中で時効処理し永久磁石を得た。この時の磁気特性値を第2表(a)に示した。保磁力13.5kOe、残留磁束密度12.2kG、最大エネルギー積34.0MGoeの磁気特性値が得られる。

【0058】次に比較のために同一成分の合金を水冷銅鑄型へ鑄造し、以下同一方法で永久磁石を得た。

【0059】この時の磁気特性値を第2表(b)に示した。保磁力9.5kOe、残留磁束密度12.2kG、最大エネルギー積33.0MGoeの磁気特性値が得られた。双ロール鑄造材と比較材を比較すると両材料とも組成上の根拠からRが多いため残留αFeが認められなかったにもかかわらず、双ロール鑄造材の方が短軸方向の結晶粒径の分布幅が狭くなって細かく均質化し、その結果として永久磁石の保磁力が顕著に増加した。

【0060】

【表2】

40

	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGoe)
(a) 双ロール材	13.5	12.2	34.0
(b) 比較材	9.5	12.2	33.0

【0061】（実施例3）板厚が2、3、4mmの双ロール鑄造材を実施例1と同一の方法で製造し、さらに、これらの鑄造材から実施例1と同一方法で永久磁石を得た。板厚と短軸方向の平均結晶粒径および保磁力の関係

11

を第3表に示す。第3表から板厚を2mm（平均結晶粒径 $13\mu\text{m}$ ）および3mm（平均結晶粒径 $18\mu\text{m}$ ）に制御した铸片（薄板）を用いて得られる永久磁石の保磁力は板厚4mm（平均結晶粒径 $40\mu\text{m}$ ）の铸片を用いて得られる永久磁石の保磁力よりも顕著に増加した。また、いずれの双ロール铸造材とも、実施例1及び2中の比較材（水冷銅铸型からのインゴット）に比べて粉碎効率が高かった。

【0062】

【表3】

板 厚 (mm)	2	3	4
平均結晶粒径(μm)	13	18	40
iHc (kOe)	10.9	9.8	7.6

【0063】（実施例4）出発原料として、純度99.9wt%の電解鉄、99.9wt%のNd、99.9wt%のBおよび99.9wt%のCoを、Nd_{12.4}Fe_{75.6}Co_{4.0}B₈になるように所定量配合して高周波誘導加熱により溶解し、以下500°C×1hAr中で時効処理する以外実施例1と同様にして永久磁石を得た。

【0064】その際得られた合金铸造薄板には残留 αFe は認められず、その主相を成すCo置換R₂Fe₁₄B型結晶の短軸方向の平均結晶粒径は3～20 μm の範囲にある均質な組織が得られた。

【0065】そこで、第4表(a)に示す保磁力(iHc)10.6kOe、残留磁束密度12.9kG、最大エネルギー積(BH)_{max}37.6MGOeの磁気特性値が得られた。

【0066】次に、比較のために同一成分の合金を水冷銅铸型へ铸造し、以下同一方法で永久磁石を得た。

【0067】

【表4】

	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
(a) 双ロール材	10.6	12.9	37.6
(b) 比較材	6.9	12.9	36.2

【0068】双ロール铸造材と比較材を比較すると双ロール铸造材を用いた方が保磁力が顕著に増加した。

【0069】（実施例5）Nd_{15.5}Fe_{74.3}Co_{4.0}B_{6.2}の双ロール铸造材を実施例1と同一の方法で製造した。以下500°C×1hAr中で時効処理する以外は実施例2と同一方法で永久磁石を得た。

【0070】この時の磁気特性値を第5表(a)に示し

(7)

12

た。保磁力13.1kOe、残留磁束密度12.3kG、最大エネルギー積34.2MGOeの磁気特性値が得られる。

【0071】次に比較のために同一成分の合金を水冷銅铸型へ铸造し、以下同一方法で永久磁石を得た。

【0072】この時の磁気特性値を第5表(b)に示した。保磁力8.8kOe、残留磁束密度12.3kOe、最大エネルギー積32.9MGOeの磁気特性値が得られた。双ロール铸造材と比較材を比較すると両材料とも組成上の根拠からRが多いため残留 αFe が認められなかったにもかかわらず、双ロール铸造材の方が柱状晶の短軸方向の結晶粒径の分布幅が狭くなって細かく均質化し、その結果として永久磁石の保磁力が顕著に増加した。

【0073】

【表5】

	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) _{max} (MGOe)
(a) 双ロール材	13.1	12.3	34.2
(b) 比較材	8.8	12.3	32.9

20

【0074】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の溶湯急冷法によるR-Fe-B系又はCo置換R-Fe-Co-B系磁気異方性正方晶化合物合金を主相とする微細な柱状結晶粒子から成る均質な微細柱状組織の薄板、それから得られる粉末、永久磁石材料の製造方法を用いることによって、 αFe の偏析が実質的に生じていず、主相を成すR₂Fe₁₄B型結晶の柱状組織の均質化がなされている上記薄板、粉末、永久磁石材料が提供できるので、結晶粒径の微細化かつ均質化が可能であり永久磁石の高性能化、特に、保磁力を顕著に増加させることが可能になり、さらに、 αFe の偏析を十分抑止できるので薄板（铸片）の均質化焼き鈍しが不要となり、薄板（铸片）から粉末への粉碎効率も向上し、特に微粉碎の際に酸化を抑制できるから工業的価値が高い。

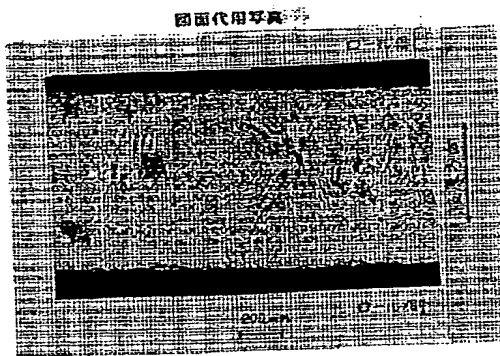
【0075】また、さらに組成、製造条件等を定めれば、本発明の製造方法によって本系永久磁石の一層の高性能化の可能性が大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1による双ロール铸造铸片の金属組織を示した金属顕微鏡による金属組織写真である。

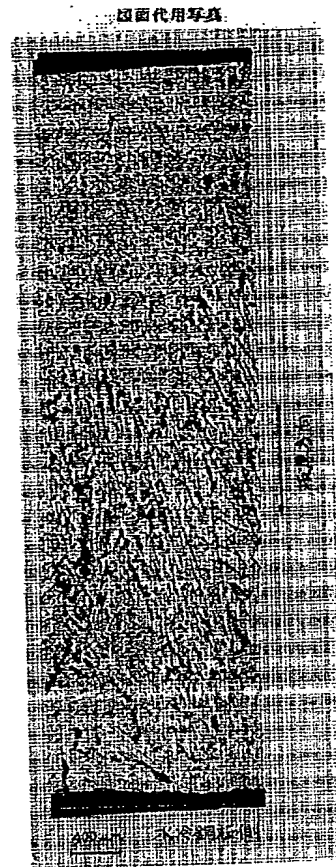
【図2】比較材としてのインゴット材の金属組織を示した金属顕微鏡による金属組織写真である。

【図1】



写真

【図2】



写真

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 2 C 1/02

33/02

38/00

H 0 1 F 1/053

識別記号 庁内整理番号

5 0 1 E

J

3 0 3 D

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 溝口 利明

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第1技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.